

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014075775

WPI Acc No: 2001-559989/ 200163

XRAM Acc No: C01-166579

XRPX Acc No: N01-416236

Color toner for copier, printer, facsimile, consists of binder resin, coloring agent and external additive and coefficient of dynamic friction of yellow, magenta, cyan and black toners satisfies specific relation

Patent Assignee: MATSUSHITA DENKI SANGYO KK (MATU )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001005220	A	20010112	JP 99174991	A	19990622	200163 B

Priority Applications (No Type Date): JP 99174991 A 19990622

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001005220	A	19	G03G-009/09	

Abstract (Basic): JP 2001005220 A

NOVELTY - A color toner consists of binder resin, coloring agent and external additive. The coefficient of dynamic friction of yellow, magenta, cyan and black toners represented by YF, MF, CF and KF satisfies the equation: maximum(YF, MF, CF, KF) - minimum(YF, MF, CF, KF) at most 0.2.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for color electrophotography. An electrostatic latent image formed on an image carrier is transferred to an endless intermediate transfer object in the primary process. Similarly, the primary process is repeated several times. Then, the toner image on the intermediate transfer material is batch transferred to transfer material.

USE - For copier, printer, facsimile.

ADVANTAGE - The foreign material can be removed effectively from the photoreceptor. The generation of charge between the toner particles in the dispersed state are inhibited. The generation of fogging is prevented. The toner is easily transferred to the transfer material. The toner can respond to different process velocity. The color toner provides high definitive color image.

pp; 19 DwgNo 0/3

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - IMAGING AND COMMUNICATION - Preferred Apparatus: The electrophotography apparatus has image forming unit which forms a toner image of different color on an image carrier. The toner image is developed using an image developing unit. The image forming unit is placed in an image forming element in the shape of annular rings. The image forming element is rotated in order to carry out the rotation of image forming units to single image forming position. The image forming element has a movable mirror which guides the light of exposure unit to the exposure position. The toner image is transferred to transfer material in batchwise and forms an image.

INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Additive: The additive in the color toner consists of at least one fine powder of silicon oxide, titanium oxide, titanate and zirconate.

POLYMERS - Preferred Resin: The binder resin is a styrene-(meth)acrylate copolymer or polyester resin obtained by the polycondensation of multivalent carboxylic acid or its lower alkyl ester and polyalcohol. The weight average molecular weight (Mw) of the polyester resin is 10000-300000. The ratio of Mw/Mn is 3-50, where Mn is number average molecular weight and the ratio of Mz/Mn is 10-800,

where  $M_z$  is average molecular weight. 1/2 flow temperature and initial flow temperature of polyester resin are 80-150degreesC and 80-120degreesC. The weight average molecular weight ( $M_w$ ) of styrene-(meth)acrylate copolymer is 10000-500000. The ratio of  $M_w/M_n$  is 40-90 and the ratio of  $M_z/M_n$  is 350-900. 1/2 flow temperature of the copolymer is 105-145degreesC.

Title Terms: TONER; COPY; PRINT; FACSIMILE; CONSIST; BIND; RESIN; AGENT; EXTERNAL; ADDITIVE; COEFFICIENT; DYNAMIC; FRICTION; YELLOW; MAGENTA; CYAN ; BLACK; TONER; SATISFY; SPECIFIC; RELATED

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/09

International Patent Class (Additional): G03G-009/08; G03G-009/087; G03G-015/01; G03G-015/04

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-C04; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C; S06-A04C9; S06-A11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-5220

(P2001-5220A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 G	9/09	G 0 3 G	9/08 3 6 1 2 H 0 0 5
	9/087		15/01 J 2 H 0 3 0
	9/08		15/04 1 1 1 2 H 0 7 6
	15/01		9/08 3 2 5
	15/04		3 3 1
	1 1 1		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-174991

(22) 出願日 平成11年6月22日 (1999.6.22)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 廣田 典昭

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 湯浅 安仁

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

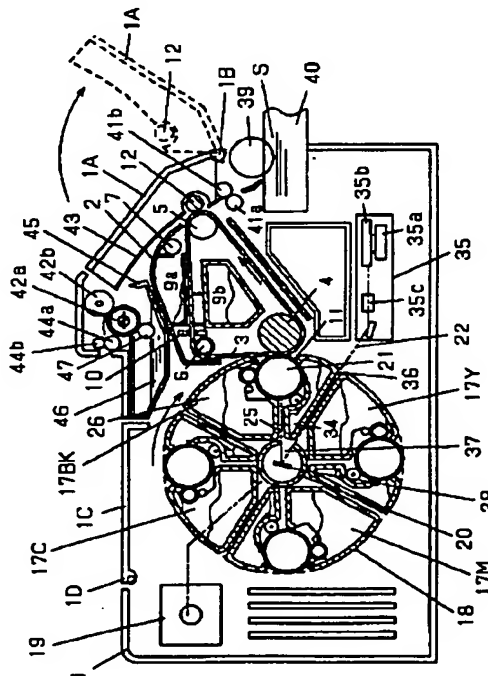
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラートナー及びカラー電子写真方法

(57) 【要約】

【課題】 結着樹脂中での着色剤の分散状態や粉碎工程後のトナー表面状態に起因するトナー帯電性、トナー粉碎時の割れ方に起因する表面状態差を各カラートナー間で抑制し、高品位なカラー画像を安定して出力できるカラートナーを提供することを目的とする。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、外添剤よりなるカラートナーであって、前記カラートナーのイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーの動摩擦係数をそれぞれYF、MF、CF、KFとしたとき、(数1)の関係有することを特徴とする。また、少なくとも結着樹脂、着色剤、外添剤よりなるカラートナーであって、前記カラートナーのイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーの帯電量の絶対値をそれぞれYQ、MQ、CQ、KQとしたとき、(数2)の関係有することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、外添剤よりなるカラートナーであって、前記カラートナーのイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーの動摩擦係数をそれぞれYF、MF、CF、KFとしたとき、(数1)の関係を有することを特徴とするカラートナー。

【数1】

$$\max(YF, MF, CF, KF) - \min(YF, MF, CF, KF) \leq 0.2$$

$$\max(YQ, MQ, CQ, KQ) - \min(YQ, MQ, CQ, KQ) \leq 30 (\mu C/g)$$

なお、 $\max()$ は、 $()$ 内の最大値をあらわし、 $\min()$ は、 $()$ 内の最小値をあらわす。

【請求項3】 少なくとも結着樹脂、着色剤、外添剤よりなるカラートナーであって、前記カラートナーのイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーの動摩擦係数をそれぞれYF、MF、CF、KFとしたとき、(数3)および(数4)の関係を同時に満たすことを特徴とするカラートナー。

$$\max(YQ, MQ, CQ, KQ) - \min(YQ, MQ, CQ, KQ) \leq 30 (\mu C/g)$$

なお、 $\max()$ は、 $()$ 内の最大値をあらわし、 $\min()$ は、 $()$ 内の最小値をあらわす。

【請求項4】 像担持体上に形成した静電潜像を顕像化されたトナー画像を、前記像担持体に無端状の中間転写体の表面を当接させて前記中間転写体の表面に前記トナー画像を転写させる一次転写プロセスが複数回繰り返して実行され、この後に、この一次転写プロセスの複数回の繰り返して実行により前記中間転写体の表面に形成された重複転写トナー画像を転写材に一括転写させる二次転写プロセスが実行されるよう構成された転写システムを有するカラー電子写真方法であって、請求項1～3のいずれかに記載のカラートナーを使用することを特徴とするカラー電子写真方法。

【請求項5】 各々が少なくとも回転する像担持体とそれぞれ色の異なるトナーを有する現像手段とを備え、前記像担持体上にそれぞれ異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットと、単一の露光位置と単一の転写位置より構成される像形成位置と、前記複数の像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群と、前記複数の像形成ユニットのそれぞれを、前記単一の像形成位置に順次移動せしめるため前記像形成ユニット群全体を回転移動させる移動手段と、信号光を発生する露光手段と、前記像形成ユニット群の回転移動のほぼ回転中心に、前記露光手段の光を前記露光位置に導くミラーとを有し、転写材上に異なる色のトナー像を、位置を合わせて重ねて転写し、カラー像形成するカラー電子写真装置に、請求項1～3のいずれかに記載のカラートナーを使用することを特徴とするカラー電子写真方法。

【請求項6】 カラートナーに添加される外添剤が酸化珪素微粉末、酸化チタン微粉末、チタン酸塩系微粉末、ジルコニア酸塩系微粉末のうちの少なくとも1種類以上からなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記

なお、 $\max()$ は、 $()$ 内の最大値をあらわし、 $\min()$ は、 $()$ 内の最小値をあらわす。

【請求項2】 少なくとも結着樹脂、着色剤、外添剤よりなるカラートナーであって、前記カラートナーのイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーの帯電量の絶対値をそれぞれYQ、MQ、CQ、KQとしたとき、(数2)の関係を有することを特徴とするカラートナー。

【数2】

F、帯電量の絶対値をそれぞれYQ、MQ、CQ、KQとしたとき、(数3)および(数4)の関係を同時に満たすことを特徴とするカラートナー。

【数3】

$$\max(YF, MF, CF, KF) - \min(YF, MF, CF, KF) \leq 0.2$$

【数4】

載のカラートナー、及び請求項5ないし6のいずれかに記載のカラー電子写真方法。

【請求項7】 結着樹脂の重量平均分子量Mwが1万～30万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが3～50、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが10～800、高化式フローテストによる1/2流出温度が80～150℃、流出開始温度は80～120℃である多価カルボン酸又はその低級アルキルエステルと多価アルコールとの重縮合によって得られるポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のカラートナー、及び請求項4ないし5のいずれかに記載のカラー電子写真方法。

【請求項8】 結着樹脂の重量平均分子量Mwが10万～50万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが40～90、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが350～900、高化式フローテストにおける1/2流出温度が105～145℃であるスチレン(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のカラートナー、及び請求項4ないし5のいずれかに記載のカラー電子写真方法。

【請求項9】 カラートナーを構成するブラックトナーの主成分である結着樹脂の重量平均分子量Mwが10万～50万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが40～90、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが350～900、高化式フローテストにおける1/2流出温度が105～145℃であるスチレン(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体であり、

カラートナーを構成するイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーの主成分である結着樹脂の重量平均分子量Mwが1万～30万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが3～50、Z平均分子量M

zと数平均分子量Mnの比 $M_z/M_n$ が10~800、高化式フローテストによる1/2流出温度が80~150℃、流出開始温度は80~120℃である多価カルボン酸又はその低級アルキルエステルと多価アルコールとの重縮合によって得られるポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のカラートナー、及び請求項4ないし5のいずれかに記載のカラー電子写真方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複写機、プリンタやファクシミリに用いられるカラートナーおよびカラー電子写真方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式の複写機、プリンターの印字プロセスを説明する。先ず、画像形成のために像担持体（以下感光体と称す）を帯電する。帯電方法としては、従来から用いられているコロナ帯電器を使用するもの、また、近年ではオゾン発生量の低減を狙って導電性ローラを感光体に直接押圧した接触型の帯電方法などによって感光体表面を均一に帯電する方法がある。感光体を帯電後、複写機であれば、複写原稿に光を照射して反射光をレンズ系を通じて感光体に照射する。或いは、プリンタであれば露光光源としての発光ダイオードやレーザーダイオードに画像信号を送り、光のON-OFFによって感光体に潜像を形成する。感光体に潜像（表面電位の高低）が形成されると感光体は予め帯電された着色粉体であるトナー（直径が5 $\mu$ m~15 $\mu$ m程度）によって可視像化される。トナーは感光体の表面電位の高低に従って感光体表面に付着し複写用紙に電気的に転写される。すなわち、トナーは予め正または負に帯電しており複写用紙の背面からトナー極性と反対の極性の電荷を付与して電気的に吸引する。転写方法としては、従来から用いられているコロナ放電器を使用するもの、また、近年ではオゾン発生量の低減を狙って導電性ローラを感光体に直接押圧した転写方法が実用化されている。

【0003】転写時には感光体上の全てのトナーが複写用紙に移るのではなく、一部は感光体上に残留する。この残留トナーはクリーニング部でクリーニングブレードなどで掻き落とされ廃トナーとなる。そして複写用紙に転写されたトナーは、定着の工程で、熱や圧力により、紙に固定される。

【0004】周知のように電子写真方法に使用される静電荷現像用のトナーは一般的に樹脂成分、顔料もしくは染料からなる着色成分および可塑剤、電荷制御剤、更に必要に応じて磁性体、離型剤などの添加成分によって構成されている。樹脂成分として天然または合成樹脂が単独あるいは適時混合して使用される。

【0005】そして、上記添加剤を適当な割合で予備混合し、熱溶融によって加熱混練し、気流式衝突板方式等

により微粉碎し、微粉分級されてトナー母体が完成する。その後このトナー母体に外添剤を外添処理してトナーが完成する。

【0006】一成分現像では、トナーのみで構成されるが、トナーと磁性粒子からなるキャリアと混合することによって二成分現像剤が得られる。

【0007】またカラー複写機では、感光体を、帯電チャージャーによるコロナ放電で帯電させ、その後各色の潜像を光信号として感光体に照射し、静電潜像を形成し、第1色、例えばイエロートナーで現像し、潜像を顕像化する。その後感光体に、イエロートナーの帯電と逆極性に帯電された転写材を当接し、感光体上に形成されたイエロートナー像を転写する。感光体は転写時に残留したトナーをクリーニングしたのち除電され、第1のカラートナーの現像、転写を終える。

【0008】その後マゼンタ、シアンなどのトナーに対してもイエロートナーと同様な操作を繰り返し、各色のトナー像を転写材上で重ね合わせてカラー像を形成する方法が取られている。そしてこれらの重畳したトナー像はトナーと逆極性に帯電した転写紙に転写された後、定着され複写が終了する。

【0009】このカラー像形成方法としては、単一の感光体上に順次各色のトナー像を形成し、転写ドラムに巻き付けた転写材を回転させて繰り返しこの感光体に対向させ、そこで順次形成される各色のトナー像を重ねて転写していく転写ドラム方式と、複数の像形成部を並べて配置し、ベルトで搬送される転写材にそれぞれの像形成部を通過させて順次各色のトナー像を転写し、カラー像を重ね合わす連続重ね方式が一般的である。

【0010】前記の転写ドラム方式を用いたものに、特開平1-252982号公報に示されるカラー画像形成装置がある。図3はこの従来例の全体構成の概要を示すもので、以下その構成と動作を簡単に説明する。図5において、501は感光体で、これに対向して帯電器502と、現像部503と、転写ドラム504、クリーナ505が設けられている。現像部503は、イエロ色のトナー像をつくるためのY現像器506、マゼンタ色のM現像器507、シアン色のC現像器508、黒色のBk現像器509とで構成され、現像器群全体が回転して各々の現像器が順次感光体501に対向し現像可能の状態になる。転写ドラム504と感光体501は動作中は対向しながらそれぞれ矢印方向に一定速度で回転している。

【0011】像形成動作が開始すると感光体501が矢印方向に回転するとともに、その表面が帯電器502によって一様に帯電される。その後感光体表面には、1色目のイエロの像を形成するための信号で変調されたレーザービーム510を照射され、潜像が形成される。次にこの潜像は最初に感光体501に対向しているY現像器506により現像され、イエロのトナー像が形成される。

感光体上に形成されたイエロのトナー像が転写ドラム504に対向する位置に移動するまでに、すでに転写ドラム504の外周には給紙部511から送られた転写材としての1枚の用紙が先端を爪部512でつかまれて巻き付けられており、その用紙の所定の位置に感光体上のイエロのトナー像が対向して出会うようにタイミングがとられている。

【0012】感光体上のイエロのトナー像が転写帯電器513の作用により用紙に転写された後、感光体表面はクリーナ505により清掃されて、次色の像形成が準備される。続いてマゼンタ、シアン、黒のトナー像も同様に形成されるが、そのとき現像部503は色に応じて用いる各現像器506～509を感光体に対向させて現像可能な状態にする。転写ドラム504の径は最長の用紙が巻き付けられかつ各色の像間で現像器の交換が間に合うように充分の大きさを持っている。

【0013】各色の像形成のためのレーザビーム510の照射は、回転につれて感光体上の各色のトナー像と転写ドラム上の用紙に既に転写されたトナー像とが位置的に合致されて対向するようにタイミングがとられて実行される。このようにして4色のトナー像が転写ドラム504上で用紙に重ねて転写されて、用紙上にカラー像が形成される。全ての色のトナー像が転写された後、用紙は剥離爪514により転写ドラム504から剥かれて、搬送部515を経て定着器516によりトナー像が定着され、装置外へ排出される。

【0014】一方、連続転写方式を用いたカラー画像形成装置の例として、特開平1-250970号公報がある。この従来例では4色の像形成のためにそれぞれが感光体、光走査手段などを含んだ4つの像形成ステーションが並び、ベルトに搬送された用紙がそれぞれの感光体の下部を通過してカラートナー像が重ね合わされる。さらにまた、転写材上に異なる色のトナー像を重ねてカラー像を形成する他の方法として、感光体上に順次形成される各色トナー像を中間転写材上に一旦重ねて、最後にこの中間転写材上のトナー像を一括して転写紙に移す方法が特開平2-212867号公報で開示されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】昨今オフィスでのカラードキュメント需要の進展に伴い、カラー出力機器の必要性が高まっているが、オフィスでの使用を想定した場合、高画質であることはもちろんのこと、OHP透光性が高いこと、さらに小型でランニングコストが低いことやメンテナンスが容易でかつユーザー自身が行えることもまた要求される。また、カラー出力機器においてもモノクロ出力速度が速いことが、従来のモノクロ出力機器の置き換えのためには必要である。

【0016】電子写真印写方式は、高画質でかつ出力速度が速いことからオフィス用のモノクロ出力機器としては現在主流となっており、カラーでもその特性が活かさ

れることが期待されている。

【0017】そのなかでトナーは、現像性、定着性に与える影響が非常に大きく電子写真機器の性能を左右するキーパーツであるといえる。

【0018】カラートナーは、4色のトナーを用いてフルカラー画像を再現するため、その現像性、転写性がトナー毎に異なった場合、高品位な色再現が行えない。これまではトナーの特性のうち着色剤の帯電性についての検討は、特開昭63-128364号公報で示されているように黒色トナー中における帯電特性への影響について行われているのみでカラートナー各色間の帯電特性に関する記述はない。

【0019】混練工程では結着樹脂中に着色剤をミクロ分散させるが、この分散状態がトナーの発色性のみならず、帯電性や粉碎工程時のトナーの割れ方にも影響を与える。分散性が悪化すると着色剤の樹脂中での偏在や遊離が生じて、逆帯電粒子の増加により地かぶりが増加する。また着色剤の遊離により、トナー表面状態が変化したり、感光体や現像スリーブを汚染する問題が生じる。

【0020】特に耐ホットオフセット性向上のために高分子量成分を高分子量化したり架橋成分を導入した場合や、トナーの溶解性を高めるために、結着樹脂の溶解粘度を下げたり低分子量化した樹脂を使用した場合は着色剤の分散不良がより生じやすい。

【0021】さらにカラー着色剤は、それ自体の帯電特性が色・種類によって異なるだけでなく、その形状、粒径、表面処理等により結着樹脂中での分散状態が異なっている。そのため、カラートナーの色毎にトナー帯電量や割れ方に起因する表面状態が異なる。

【0022】色毎に帯電性や表面状態の異なるトナーでカラー画像を出力した場合、現像性や転写性が異なるため、高品位なカラー画像が得られない。

【0023】さらにキャリア表面にトナーの低融点成分が付着するいわゆるスベント性対策として低表面エネルギーの樹脂をコートするが、これがトナーとの滑り性を変化させ、逆に帯電の立上り性を悪化させ、地カブリの増加に繋がる可能性もある。

【0024】また、後述するように、本発明の電子写真方法では、中間転写体を用いる構成である。

【0025】転写ドラム方式では、異なる色のトナー像の位置を合わせて重ねるために転写ドラムを用い、この転写ドラムを感光体に対して同速度で回転させ、さらに像の先端のタイミングを合わせることによって、カラー像を形成する場合の各色トナー像の相互位置を合致させる。しかしながら上記のような構成では、転写ドラムに用紙を巻き付ける必要があるため、転写ドラムの径が一定の大きさ以上必要であり、またその構造が非常に複雑で高精度が要求されるため、装置が大がかりで高価なものとなっていた。また葉書や厚紙など腰の強い用紙は、転写ドラムに巻き付けることができないため使用できな

かった。

【0026】一方、連続転写方式は、色数に対応した像形成位置を有しており、そこに用紙を次々と通過させればよいから、このような転写ドラムは不要であるが、この方式では感光体上に潜像を形成するためのレーザ光学系などの潜像形成手段が色の数に対応して複数個必要であり、構造が非常に複雑で高価であった。さらにまた、像形成位置が複数箇所あるため、各色の像形成部の相対的な位置ずれ、回転軸の偏心、各部の平行度のずれなどが直接色ずれに影響し高画質を安定に得ることが困難であった。特に潜像形成手段による潜像の各色間の位置合わせを正確に行う必要があり、特開平1-250970号公報にも示されているように、潜像形成手段である像露光系に相当の工夫と複雑な構成が必要であるという問題点があった。

【0027】さらに、中間転写材を用いる特開平2-212867号公報の例では、各色のトナー像を同一の感光体上に形成するために、複数の現像器を単一の感光体の周辺に配置しなければならず、必然的に感光体の形状が大きくなり、また感光体が取り扱いにくいベルト形状になっている。また、各現像器をメンテナンス時に交換すると感光体の特性とのマッチング調整が必要であったり、感光体の交換時には各現像器との間での位置調整が必要であったため、各色現像器や感光体のメンテナンスも困難であった。

【0028】しかし中間転写方式は、複雑な光学系を必要としなく、また葉書や厚紙などの腰の強い用紙にも使用でき、また中間転写ベルトを使用するとフレキシブルなため、転写ドラム方式、連続転写方式に比べて、装置自体の小型化を可能に出来るメリットがある。

【0029】また、トナーは転写時に全て転写されるのが理想であるが、一部転写残りが生じる。いわゆる転写効率は100%でなく、一般的には75~90%程度である。この転写残りのトナーは感光体クリーニングの工程でクリーニングブレード等で掻き落とされて廃トナーとなる。

【0030】しかし、中間転写体を使用する構成では、トナーは感光体から中間転写体へ、さらに中間転写体から転写紙へと、少なくとも2回以上の転写工程を経ることになり、通常の1回転写の複写機では、例えば85%の転写効率があっても、2回の転写により、転写効率は72%にまで低下する。さらに1回転写で75%の転写効率であるものは56%と約半分のトナーが廃トナーとなってしまう、トナーのコストアップや、廃トナーボックスの容積をより大きなものとせねばならず、これでは装置の小型化が出来ない。転写効率の低下は分散不良による逆極性の地かぶりや転写抜けが要因と考えられる。カラートナーの場合は、トナー毎に転写効率が異なった場合、その差が増幅され正確な色再現が行えない。

【0031】さらにカラー現像は、中間転写体上で4色

のトナー画像を重ねるためトナー層が厚くなり、トナー層がない、あるいは、薄いところとの圧力差が生じやすい。このため、トナーの凝集効果によって画像の一部が転写されずに穴となる”中抜け”現象が発生し易い。さらに、転写紙が詰まった場合のクリーニングを確実に行うために、中間転写体にトナーの離型効果の高い材料を用いると、中抜けは顕著に現れ、画像の品位を著しく低下させてしまう。さらに、文字やラインなどではエッジ現象となっており、トナーがより多くのり、加圧によるトナー同士の凝集を起こし、中抜けがより顕著になる。特に高湿高温の環境下でより顕著に現れる。

【0032】さらにモノクロ出力時に広範囲の現像プロセス速度に対応する場合は、現像プロセス速度を変化させてもブラックトナーの定着性や耐オフセット性が高く、帯電量や動摩擦係数の変化が少ないことが要求される。現像プロセス速度が上昇した場合、トナー帯電量の立ち上がりが遅いと連続印字においてトナー帯電量低下が顕著となり画像形成が行えない。

【0033】また、後述するように、本発明に係るトナーを用いる電子写真方法では、異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群を有し、その像形成ユニット全体が回転移動する構成である。さらに像形成ユニット、中間転写ユニット毎での交換が可能な構成であり、寿命が来て交換時期に来るとユニット毎の交換でメンテナンスが容易に行え、電子写真カラープリンタにおいても白黒並みのメンテナンス性を得ることが可能となる。しかし像形成ユニット自体が公転するため、クリーニングされた廃トナーが一時的に感光体に繰り返し付着し、また現像ローラからの離脱、付着を繰り返すため、感光体へのダメージが生じやすくなるし、現像の初期に於いて帯電の立ち上がり性が悪いと初期カブリを誘発する。

【0034】本発明は上記問題点に鑑み、結着樹脂中での着色剤の分散状態や粉碎工程後のトナー表面状態に起因するトナー帯電性、トナー粉碎時の割れ方に起因する表面状態差を各カラートナー間で抑制し、高品位なカラー画像を安定して出力できるカラートナーを提供することを目的とする。

【0035】また、現像プロセス速度が異なる場合においても、定着性、耐オフセット性が高く、現像特性の変化が少ないブラックトナーを提供することを目的とする。

【0036】また、導電性弾性ローラや、中間転写体を用いた電子写真方法で転写時の中抜けや飛び散りを防止し、高転写効率が得られるカラートナーを提供することを目的とする。

【0037】

【課題を解決するための手段】本発明に係るカラートナーの第一の構成は、少なくとも結着樹脂、着色剤、外添剤よりなるカラートナーであって、カラートナーのイエ



ロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーの動摩擦係数をそれぞれYF、MF、CF、KFとしたとき、(数1)の関係を有することを特徴とするカラートナーである。

【0038】本発明に係るカラートナーの第二の構成は、少なくとも結着樹脂、着色剤、外添剤よりなるカラートナーであって、カラートナーのイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーの帯電量の絶対値をそれぞれYQ、MQ、CQ、KQとしたとき、(数2)の関係を有することを特徴とするカラートナーである。

【0039】本発明に係るカラートナーの第三の構成は、少なくとも結着樹脂、着色剤、外添剤よりなるカラートナーであって、カラートナーのイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーの動摩擦係数をそれぞれYF、MF、CF、KF、帯電量の絶対値をそれぞれYQ、MQ、CQ、KQとしたとき、(数3)、(数4)の関係を同時に満たすことを特徴とするカラートナーである。

【0040】また前記いずれかに記載の本発明のカラートナーにおいては、像担持体上に形成した静電潜像を顕像化されたトナー画像を、前記像担持体に無端状の中間転写体の表面を当接させて前記中間転写体の表面に前記トナー画像を転写させる一次転写プロセスが複数回繰り返して実行され、この後に、この一次転写プロセスの複数回の繰り返し実行により前記中間転写体の表面に形成された重複転写トナー画像を転写材に一括転写させる2次転写プロセスが実行されるよう構成された転写システムを有するカラー電子写真方法に好適に使用される。

【0041】また前記いずれかに記載の本発明のカラートナーにおいては、各々が少なくとも回転する像担持体とそれぞれ色の異なるトナーを有する現像手段とを備え、前記像担持体上にそれぞれ異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットと、単一の露光位置と単一の転写位置より構成される像形成位置と、前記複数の像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群と、前記複数の像形成ユニットのそれぞれを、前記単一の像形成位置に順次移動せしめるため前記像形成ユニット群全体を回転移動させる移動手段と、信号光を発生する露光手段と、前記像形成ユニット群の回転移動のほぼ回転中心に、前記露光手段の光を前記露光位置に導くミラーとを有し、転写材上に異なる色のトナー像を、位置を合わせて重ねて転写し、カラー像形成するカラー電子写真装置に好適に使用される。

【0042】更に本発明のカラートナーにおいては、第一〜第三のいずれかの構成において、トナーに添加される外添剤が酸化珪素微粉末、酸化チタン微粉末、チタン酸塩系微粉末、ジルコニア酸塩系微粉末のうちの少なくとも1種類以上からなる外添剤であることが好ましい。

【0043】更に本発明のカラートナーにおいては、第

一〜第三のいずれかの構成において、トナーの主成分である結着樹脂の重量平均分子量Mwが1万〜30万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが3〜50、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが10〜800、高化式フローテスタによる1/2流出温度が80〜150℃、流出開始温度は80〜120℃である多価カルボン酸又はその低級アルキルエステルと多価アルコールとの重縮合によって得られるポリエステル樹脂である結着樹脂が好ましい。

【0044】更に本発明のカラートナーにおいては、第一〜第三のいずれかの構成において、トナーの主成分である結着樹脂の重量平均分子量Mwが10万〜50万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが40〜90、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが350〜900、高化式フローテスターにおける1/2流出温度が105〜145℃であるスチレン(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体である結着樹脂が好ましい。

【0045】更に本発明のカラートナーにおいては、第一〜第三のいずれかの構成において、カラートナーを構成するブラックトナーの主成分である結着樹脂の重量平均分子量Mwが10万〜50万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが40〜90、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが350〜900、高化式フローテスターにおける1/2流出温度が105〜145℃であるスチレン(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体であり、カラートナーを構成するイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーの主成分である結着樹脂の重量平均分子量Mwが1万〜30万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが3〜50、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが10〜800、高化式フローテスタによる1/2流出温度が80〜150℃、流出開始温度は80〜120℃である多価カルボン酸又はその低級アルキルエステルと多価アルコールとの重縮合によって得られるポリエステル樹脂である結着樹脂が好ましい。

【0046】

【発明の実施の形態】本発明のカラートナーは、ポリエステル樹脂を結着樹脂として好適に使用できる。

【0047】結着樹脂は多価カルボン酸又はその低級アルキルエステルと多価アルコールとの重縮合によって得られるポリエステル樹脂から構成される。多価カルボン酸又は低級アルキルエステルとしては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂肪族二塩基酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの脂肪族不飽和二塩基酸、及び無水フタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族二塩基酸、及びこれらのメチルエステル、エチルエステル等を例示することが出来る。この中でフタル酸、テレフタル酸、イソフ



タル酸等の芳香族二塩基酸及びそれらの低級アルキルエステルが好ましい。

【0048】多価アルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-アロピレングリコール、1, 3-アロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAアロピレンオキサイド付加物、などのジオール、グセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのトリオール、及びそれらの混合物を例示することが出来る。この中でネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAアロピレンオキサイド付加物が好ましい。

【0049】重合は公知の重縮合、溶液重縮合等を用いることが出来る。これによって耐塩ビマツ性やカラートナーの色材の色を損なうことなしに、良好なトナーを得ることができる。

【0050】多価カルボン酸と多価アルコールの使用割合は通常、カルボキシル基数に対する水酸基数の割合(OH/COOH)で0.8~1.4が一般的である。またポリエステル樹脂の水酸基価は好ましくは6~100である。

【0051】このポリエステル樹脂は、重量平均分子量Mwが1万~30万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが3~50、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが10~800、高化式フローテストによる1/2流出温度(以下軟化点)が80~150℃、流出開始温度は80~120℃の範囲であることが好ましい。

【0052】4色重なる像が形成される定着されるカラートナーでは、透光性、耐オフセット性、着色剤の分散性向上の観点から、重量平均分子量Mwが1万~18万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが3~20、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが10~300、軟化点が85~120℃、流出開始温度は80~110℃の範囲であることが好ましい。より好ましくは、重量平均分子量Mwが1万~15万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが3~16、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが10~260、軟化点が90~115℃、流出開始温度は85~110℃の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは、重量平均分子量Mwが1万~10万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが5~12、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが14~220、軟化点が95~115℃、流出開始温度は85~105℃の範囲であることが好ましい。

【0053】1色の現像であるモノカラートナーとして

使用される場合は、透光性、平滑性はあまり考慮する必要はないが、例えば、広範囲の現像プロセス速度(50mm/sec~250mm/sec)に対応させる必要がある場合などは、トナー定着像の溶融性を上げること、および耐オフセット性を向上させるために適度な粘弾性を有するものにすることが必要である。そのため、重量平均分子量Mwが5万~30万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが5~50、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが50~800、軟化点が90~150℃、流出開始温度は80~120℃の範囲であることが好ましい。より好ましくは、重量平均分子量Mwが8万~25万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが7~45、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが100~700、軟化点が95~146℃、流出開始温度は85~115℃の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは、重量平均分子量Mwが10万~22万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが9~45、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが150~600、軟化点が100~142℃、流出開始温度は85~110℃の範囲であることが好ましい。

【0054】また、本発明において、結着樹脂として、スチレン(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体も好適に使用できる。前記に於いて、“(メタ)アクリル…”とは、“アクリル…”または、“メタアクリル…”を意味し、少なくともスチレン系単量体を共重合させて得られた重合体を含むものである。

【0055】スチレン系単量体の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、P-クロルスチレンなどのスチレンの置換体、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシルなどのアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ヘキシルなどのメタクリル酸アルキルエステルを挙げることができる。重合体の製造方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の重合法を使用することができる。本発明では、かかるビニル系単量体を重合させて得られた重合体を結着樹脂の主要成分とするが、必要に応じてビニル系単量体を重合させて得られた重合体以外の重合体、例えばポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂等を結着樹脂に含有させることができる。

【0056】本発明において、モノクロ現像であるブラックトナーとして使用される場合は、透光性、平滑性はあまり考慮する必要はない。例えば、モノクロ現像の際はブラックトナー単色でカラー現像の場合よりも高速現

像を行うことによって、高速モノクロプリンタとカラープリンタを一台で両立させた場合、トナーは広範囲の現像プロセス速度(50mm/sec~250mm/sec)に対応する必要がある。このときトナー定着像の定着強度を上げること、および耐オフセット性を向上させるために適度な粘弾性を有するものにすることが必要である。紙への浸透力を高め、耐オフセット性を向上させるためには、結着樹脂の低分子量重合体成分と高分子量重合体成分のそれぞれにおける組成とガラス転移点と分子量を特定するのが好ましい。

【0057】具体的には、低分子量重合体成分として、重量平均分子量が2500~2万の範囲にあり、ガラス転移点が50℃以上のスチレン系重合体を含み、高分子量重合体成分として、重量平均分子量が10万以上で、ガラス転移点が50~70℃の範囲、好ましくは重量平均分子量が12万以上でガラス転移点が55~70℃の範囲、より好ましくは重量平均分子量が15万以上でガラス転移点が55~65℃の範囲にあるスチレン-アクリル系共重合体を含んでなるものを使用するのが好ましい。これら低分子量重合体成分と高分子量重合体成分の配合比は9:1~5:5の範囲にあるのが好ましい。結着樹脂全体として重量平均分子量Mwが10万~50万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが40~90、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが350~900、高化式フローテスタによる1/2流出温度(以下軟化点)が105~145℃であることが好ましい。

【0058】さらには重量平均分子量Mwが12万~45万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが45~85、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが400~800、軟化点が110~140℃であることがより好ましい。さらには重量平均分子量Mwが12万~35万、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが55~85、Z平均分子量Mzと数平均分子量Mnの比Mz/Mnが400~700、軟化点が115~140℃であることがより好ましい。

【0059】更に、定着性および製造段階での粉砕時における粉砕性を更に向上させるためには、結着樹脂はスチレン系成分を50~95重量%含むものが好ましい。また結着樹脂のフローテスタによる流出開始温度は、80~120℃の範囲、好ましくは85~110℃の範囲、より好ましくは95~108℃の範囲にあるのがよい。

【0060】耐オフセット性の向上と定着強度の向上のため、トナー中に植物系ワックスを含有させてもよい。本発明においてはDSC法による融点が66~86℃である植物系ワックスが好ましい。これは定着向上剤として作用し、定着強度を向上させるとともに、耐オフセット性改良の効果がある。添加量は結着樹脂100重

量部当たり1~20重量部が好ましい。

【0061】その植物系ワックスとしては、DSC法による融点が80~86℃で、酸価が2~10のカルウナバワックス、DSC法による融点が68~72℃で、酸価が12~20のキャンデリラワックス、DSC法による融点が66~72℃で酸価が3以下、220℃での加熱減量が2%以下の水添ホホバ油、DSC法による融点が79~83℃で、酸価が2~13のライスワックスが好ましく、一種類又は二種類以上組み合わせでの使用も可能である。

【0062】また本発明において、前記結着樹脂中にポリエチレンワックスを添加してもよい。これは、画像表面を低摩擦化する効果がある。低摩擦化された画像表面においては、外力を逃がす作用があり、結果として定着性が向上する。好ましいのは熱分解法で作成されたポリエチレンワックスである。25℃のトルエンで1時間洗浄した場合の回収率が95%以上である。ポリエチレンワックスのDSC法による融点は80~140℃、好ましくは90~135℃、より好ましくは95~130℃の範囲にあるのがよい。融点が140℃より高いと、定着時に離型剤が溶けず、定着ハードローラとトナーの界面に離型剤が溶出せず、高温オフセットを発生しやすくなる。融点が80℃以下であるとトナーの耐熱性が低下して凝集や固化が起こりやすくなる。ワックスは結着樹脂100重量部当たり一般に0.1~20重量部、好ましくは1.0~15重量部添加される。

【0063】また本発明において、ポリエチレンワックスと、植物系ワックスとの併用もより好ましい。

【0064】また他に、離型剤として、低分子量ポリプロピレンなどの低分子量ポリアルキレン、エチレンビスアמיד、モンタンワックス、パラフィン系ワックスを挙げることができ、これらの1種または2種以上を混合して使用してもよい。

【0065】本発明ではカラートナーの帯電特性と表面状態を制御することにより色毎に異なる現像性と転写性をそろえることをおこなった。本発明ではトナーの動摩擦係数によりカラートナーの表面状態を定量化した。

【0066】本発明では、カラートナーのイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーの動摩擦係数をそれぞれYF、MF、CF、KFとしたとき、(数1)の関係にすることが好ましい。

【0067】つまり、カラートナーにおいては前述の如くイエロー、マゼンタ、シアン等の色再現のために異なる着色剤である顔料・染料等を用いてため、顔料・染料によってトナーの帯電性や動摩擦係数に与える影響が異なる。さらに、帯電性の異なる顔料・染料の影響を緩和するために電荷制御剤の種類や量を調整した場合、動摩擦係数に与える影響はより大きくなる。

【0068】(数1)は各カラートナー間での動摩擦係数の差を示したものである。差が大きくなると、トナー

の被接触物、たとえば感光体や中間転写体からの力学的離れ易さに差が生じ、一次転写部での感光体から中間転写体への転写挙動や二次転写部での中間転写体から転写材への転写挙動に差が出る。このため、正確な色再現が行えなくなる。動摩擦係数の差が0.2を越えた場合、色再現性が低下し、特定色で中抜けが発生した劣悪な画像となってしまう。

【0069】さらに本発明では、カラートナーのイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナーの帯電量の絶対値をそれぞれYQ、MQ、CQ、KQとしたとき、(数2)の関係にすることが好ましい。

【0070】つまり、カラートナーに用いられる着色剤である顔料・染料は色再現性を優先して決定されるため、顔料・染料によって添加量が異なりトナーの帯電性に与える影響も異なってくる。

【0071】(数2)は各カラートナー間での帯電量の差を示したものであり、この差が大きくなると、各色間での現像性、転写性が異なってくる。転写工程は静電力によりトナーを転写する工程であるため、トナー帯電量が大きく影響する。現像部でのトナー帯電量の差は各色毎に補正を行えばよいが、一括転写である二次転写部での挙動は色毎の補正が行えない。このため、正確な色再現が行えなくなる。帯電量の差が $30\mu\text{C/g}$ を越えた場合、正確な色再現が行われず、劣悪な画像となってしまう。

【0072】本発明のカラートナーでは、トナーの動摩擦係数が0.15~0.35にあることが好ましい。動摩擦係数が0.15未満の場合、転写部での中抜けは減少するもののクリーニング部でトナーが回収できず、感光体上に廃トナーが残留する。0.35を超える場合は、画像に中抜けが頻発するとともに、クリーニングブレードが剥離しやすくなり、感光体へフィルミングやブレード泣きが発生する。

【0073】また、本発明のトナーでは、帯電量の絶対値が $10\sim40\mu\text{C/g}$ であることが好ましい。帯電量の絶対値が $10\mu\text{C/g}$ 未満では、トナーの転写効率が低く廃トナーが大量に発生し廃トナー回収ボックスが大きくなり、機器の小型化が困難になる。逆に $40\mu\text{C/g}$ を越えた場合、画像濃度が低くなる。

【0074】動摩擦係数や帯電量を調整するための一手段としては、1種類又は、2種以上の外添剤を組み合わせるとともに、外添工法により外添剤の付着状態を制御する方法が用いられる。その微粉末材料としては酸化珪素微粉末であるシリカ微粉末、酸化チタン微粉末、チタン酸塩系微粉末、ジルコニア酸塩系微粉末が好ましく、特にシリカ微粉末とその他の微粉末との混合系の組み合わせの使用がより好ましい。

【0075】シリカは、ケイ素酸ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粒子で、例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素焰中における熱分解酸化反応を利

用するものである。さらに、環境安定性のため外添剤微粉末を疎水化処理することが行われる。ジメチルジクロシラン、ヘキサメチレンジシラザン、ポリジメチルシロキサン、アミノシランで表面処理した疎水性シリカが好ましいが、疎水化処理剤の選定により帯電性だけでなく動摩擦係数にも大きく影響する。

【0076】また、かかる疎水性シリカの窒素吸着によるBET比表面積は $35\sim350\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあるのが好ましい。疎水性シリカは一般にトナー母体粒子100重量部に当たり0.1~5重量部、好ましくは0.2~3重量部配合される。

【0077】またSb-Snをドーブし導電性を付与したシリカ微粉末は、帯電量抑制と立ち上がり性改良に効果的である。

【0078】また酸化チタンはBET比表面積 $10\sim110\text{m}^2/\text{g}$ 、疎水化度が20~70ものが好ましい。また、表面がアルミニウムカップリング剤、シリコーンオイル、シランカップリング剤等で表面処理されているものが好ましい。

【0079】また、無機微粒子の中では、チタン酸塩系微粉末、ジルコニア酸塩系微粉末が動摩擦係数を高める効果があり、より好適に使用され、これらは、固相法、水熱条件下での微粒子の合成法、シュウ酸塩熱分解法等により作成された微粒子が好適に使用できる。

【0080】例えば、シュウ酸塩熱分解法は、チタン酸バリウム微粒子の場合、 $\text{TiCl}_4(\text{aq})$ と $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混合液A(30℃以下に保持)を作成し、これを80℃に保持したシュウ酸 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中に混合液Aを滴下して $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を得る。これを600℃以上に加熱することにより $\text{BaTiO}_3$ の微粒子が得られる。また、水熱条件下での微粒子の合成法としては、水熱酸化法、水熱沈澱法、水熱合成法、水熱分散法、水熱結晶化法、水熱加水分解法、水熱アトリーグ混合法、水熱メカノケミカル法等がある。好ましくは、水熱酸化法、水熱沈澱法、水熱合成法、水熱分散法、水熱加水分解法である。

【0081】水熱法により合成される材料としては、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{LaCrO}_3$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{NbP}_3\text{O}_4$ 、 $\text{LaFeO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$ 、 $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{MnSiO}_3$ 、 $\text{MgSiO}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{MgO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZnO}_2$ 等が挙げられる。好ましくは、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{AlTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$ 、 $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{MgZrO}_3$ 、 $\text{AlZrO}_3$ 、 $\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{MnSiO}_3$ 、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{MgSiO}_3$ であり、より好ましくは $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{AlTiO}_3$

$\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{FeTiO}_3$ 等のチタン酸塩や、 $\text{SrZrO}_3$ 、 $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{MgZrO}_3$ 、 $\text{AlZrO}_3$ 、 $\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 等のジルコン酸塩がある。

【0082】また、チタン酸塩や、ジルコン酸塩微粒子等の無機材料は、平均粒径0.05～4 $\mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積が0.1～40 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは平均粒径0.1～3 $\mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積が1.0～20 $\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは平均粒径0.5～2 $\mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積が2～15 $\text{m}^2/\text{g}$ である。さらに静嵩密度0.2～1.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ である無機微粒子を使用し、さらに真比重が5.0～8.5 $\text{g}/\text{cm}^3$ である無機微粒子を使用することにより、無機微粒子の分散性がより向上し、トナーの母体粒子に均一に付着し、長期にわたり外添剤の付着状態が安定することにより連続印字特性が安定する。

【0083】平均粒径0.05 $\mu\text{m}$ 以下になると無機微粒子の分散性が悪化し、凝集物が増加して、画像欠陥となる。また、窒素吸着によるBET比表面積が40 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上になると同様に無機微粒子の分散性が悪化し、凝集物が増加して、画像欠陥となる。静嵩密度0.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下になると無機微粒子の凝集性が強くなり分散が悪化する。

【0084】平均粒径4 $\mu\text{m}$ 以上になるとトナーの母体粒子と遊離し、感光体に無用な傷を与える。窒素吸着によるBET比表面積が0.1 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下となると粗大粒子が多くなり、トナーの母体粒子と遊離し、トナーの表面状態が経時的に変化し転写効率が安定しない。

【0085】この方法によって合成された微粒子は、凝集の少ない、粒度分布の狭い、流動性の良い球状の微粒子が得られる。そのためトナーに外添混合処理したとき分散性が良く、トナーに均一に付着する。そして形状が球状のため感光体に無用な傷を与えることがない。

【0086】これらの無機微粒子の添加量はトナー100重量部に対して0.1～5.0重量部が好ましい。0.1重量部以下であると動摩擦係数を制御する効果が少なく、5.0重量部以上であると凝集性が強くなり、感光体に無用な傷を与える。

【0087】以上のように外添剤はその組成、粒径、表面処理剤、添加量により、トナーの帯電性と動摩擦係数に与える影響が異なる。

【0088】また外添法において、外添剤をトナー母体に対して一部埋没する形で外添処理した場合、トナーと外添剤が一体化するためトナーの動摩擦係数、帯電量が低くなる。外添強度はミキサの羽根形状、回転数、時間、槽内温度、投入量さらに使用されるトナー材料により影響される。

【0089】さらに遊離した外添剤を減少させ、トナー表面状態の経時変化を抑制するため、外添工程の後に微粉分級工程をおこなうことも効果的である。この際、分

級条件を各カラートナー毎に変更し、表面の外添剤量とトナーの粒度分布を調整することによりトナー間での帯電量と表面状態に起因する動摩擦係数を調整することが可能である。

【0090】分級条件を変更し、カットポイントを上昇させた条件で分級を行った場合、トナー中での外添剤量は減少する。これは、微粉ほど比表面積が大きく表面に付着している外添剤量が多いことに起因する。そして、外添剤量の減少により帯電量、動摩擦係数が低下する。

【0091】本発明のカラートナーに用いられる着色剤に用いる顔料または染料としては、カーボンブラック、鉄黒、グラファイト、ニグロシン、アゾ染料の金属錯体、アントラキノン系染料、フタロシアニンブルー、デュボンオイルレッド、アニリンブルー、ベンジンイエロー、ハンザイエロー、ローズベンガル、ローズミンレーキ、アリザリンレーキ、C. I. ピグメント・レッド22、31、48-1、48-3、53-1、57-1、60、C. I. ピグメント・イエロー12、13、14、17、81、97、154、155、174、180、C. I. ピグメント・ブルー15、15-3、15-4、15-6、60やこれら等の混合物を使用することができる。また必要に応じて着色剤として磁性体粒子を添加することもできる。磁性体粒子には、鉄、マンガン、ニッケル、コバルト等の金属粉末や鉄、マンガン、ニッケル、コバルト、亜鉛等のフェライト粉末等を用いる。粉末の平均粒径は1 $\mu\text{m}$ 以下、特に0.6 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0092】着色剤の含有量は2～15重量%が好ましい。着色剤の含有量が2重量%より少ない場合は着色力が弱くなり、15重量%を越えると遊離した着色剤により現像スリーブ等が汚染される。

【0093】着色剤は、あらかじめ結着樹脂と熔融混練して着色剤の分散性を向上させる手段、いわゆるマスターバッチを作製して使用しても良い。この場合、マスターバッチにおける着色剤含有量は、60重量%以下が好ましい。60重量%を越えた場合、着色剤の分散性が低下するためOHP透光性が低下する。

【0094】また、カラートナーの帯電性を制御することを目的として電荷制御剤を使用しても良い。電荷制御剤は正帯電制御用と負帯電制御用があるが、使用目的に応じてそれらを単独あるいは混合して使用することができる。正帯電制御用の電荷制御剤としては、塩基性窒素原子を有する有機化合物、たとえば塩基性染料、ニグロシン、ビリジジン化合物、アミノシラン類、4級アンモニウム塩などがある。負帯電制御用の電荷制御剤としては、含金属アゾ染料、アルキルサリチル酸の金属塩、ナフテン酸金属塩、ホウ酸カリウム塩、脂肪酸石鹸などが挙げられる。

【0095】さらに、必要に応じて、テフロン（登録商標）、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデン等を離

型剤や、流動性補助剤、帯電補助剤、クリーニング補助剤として用いることができる。

【0096】BET比表面積は島津製作所製Flow Sorb II 2300を使用して測定した。

【0097】動摩擦係数はHEIDON社製HEIDON 14型摩擦係数測定装置を用いて測定した。

【0098】被測定物であるトナーをブレードでステージ上のガラスプレバート表面に均一塗布し薄層化する。次に装置の圧子取り付け部分にカバーガラスを取り付けて、ガラスプレバートとカバーガラスにトナー層を挟んだ状態でステージを移動させ、その時の摩擦抵抗を荷重変換装置にて測定した。しかし、この方法で行うとトナー薄層化が一定しないため、測定時の摩擦係数値にばらつきが大きく、データの安定性の欠ける傾向があるため、以下の方法で行った。

【0099】トナーをブレードを用いて、ステージ上のガラスプレート表面に均一塗布して薄層化する。次に装置の圧子取り付け部分に、縦横18mmのガラスプレートを取り付けて圧子上部の更に500gの錘を乗せ、ガラスプレバートとカバーガラスにトナー層を挟んだ状態でステージを走査幅30mm、速度500mm/secで200往復運動させる。その後、ガラスプレバート及びカバーガラスを一旦装置より取り外し、付着したトナーをエアにより軽く除去し、再度装置に取り付ける。次に圧子上部の更に10gの錘を乗せ荷重変換装置を接続しステージを10mm/secで移動させた時の装置の表示値を動摩擦係数とした。

【0100】この手法を用いることにより、トナー表面状態をガラスプレバート及びカバーガラス表面に付着残留した外添剤等のトナー構成材料の滑り性や付着量などにより測定できる。

【0101】結着樹脂の重量平均分子量は、数種の単分散ポリスチレンを標準サンプルとするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによって測定された値である。すなわち、温度25℃においてテトラヒドロフランを溶媒として毎分1mlの流速で流し、これに濃度0.5g/dlのテトラヒドロフラン試料溶液を、試料重量で10mg注入して測定した値である。測定条件は、対象試料の分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により得られる検量線における分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される条件である。

【0102】結着樹脂の軟化点は、島津製作所のフローテスタ(CFT500)により、1cm<sup>3</sup>の試料を昇温速度6℃/分で加熱しながらプランジャーにより20kg/cm<sup>2</sup>の荷重を与え、直径1mmのノズルを押し出して、このプランジャーの降下量と昇温温度特性との関係から、その特性線の高さをhとしたとき、h/2に対する温度を軟化点としたものである。

【0103】トナーの帯電量は、1成分現像法に用いるトナーの場合は以下の手順で測定した。まず、現像スリ

ープに近接してガラスフィルターを内蔵したアルミニウム製吸引ノズルを設置する。測定前の吸引ノズル重量を測定し、A1(g)とする。ガラスフィルターはWhatman社製のφ47mmグラスファイバーフィルターGF/Dを使用した。吸引ノズルは、CμFの容量を持つコンデンサを介して接地される。このコンデンサ両端には、電圧計を接続する。

【0104】次に、コンデンサ両端を一度短絡して電圧をゼロとした後、現像スリーブを52.5mm/sの周速で回転させるとともに吸引ノズルと接する部分を絶縁体とした吸引機により、現像スリーブ上のトナーを2秒間吸引する。このとき、現像スリーブと吸引ノズルは接触してはならない。このときのコンデンサ両端電圧をV(ボルト)とする。

【0105】吸引終了後の吸引ノズル重量をA2(g)とすると、トナーの帯電量の絶対値は(数5)の如く計算される。

【0106】

【数5】

$$\text{帯電量 } Q/M (\mu\text{C/g}) = C \times V / (A2 - A1)$$

【0107】二成分現像剤に用いるトナーの場合は以下の手順で測定した。

【0108】被測定キャリアとトナーを95:5の重量比で混合し、現像器に投入する。現像器の現像スリーブ上に搬送されたトナーとキャリアからなる現像剤を0.2g程度とりだし、東芝ケミカル社製ブローオフ測定装置TB-200を用い測定した。このときのブロー圧は0.2kgf/cm<sup>2</sup>で、メッシュは400meshを使用し、測定時間は30秒とした。

【0109】画像濃度は反射濃度計(マクベス社)で測定し、評価を行なった。

【0110】トナーの製造工程は、基本的に各種材料の予備混合処理、熔融混練処理、粉碎分級処理および外添処理を行うことからなる。

【0111】予備混合処理は、結着樹脂とこれに分散させるべき添加剤を攪拌羽根を具備したミキサなどにより均一分散する処理である。ミキサとしては、スーパーミキサ(川田製作所製)、ヘンシェルミキサ(三井三池工業社製)、PSミキサ(神鋼バンテック社製)、レーディゲミキサ等の公知のミキサを使用する。

【0112】熔融混練処理は、せん断力により結着樹脂中に添加剤を分散させる処理であり、シリンダと混練軸が複数のセグメントに分割された分割セグメント方式の二軸押し出し混練機(池貝社製)や二本ロール、三本ロール混練機により行われる。

【0113】粉碎分級処理は、混練処理され冷却されて得られたトナー塊を、カッターミルなどで粗粉碎し、その後ジェットミル粉碎(例えばIDS粉碎機、日本ニューマチック工業社製)などで細かく粉碎し、さらに必要に応じて気流式分級機で微粉粒子をカットして、所望



の粒度分布のトナー粒子(トナー母体粒子)を得るものである。機械式による粉碎も可能であり、これには、例えば、固定したステータに対して回転するローラとの微小な空隙にトナーを投入して粉碎するクリプトロン粉碎機(川崎重工業社製)やターボミル(ターボ工業社製)などが使用される。分級処理は粉碎工程が終了したトナーや粉碎後外添を行ったトナーから、トナー微粉、遊離外添剤を分離する工程である。この工程により一般に5~12 $\mu$ mの範囲、好ましくは5~9 $\mu$ mの範囲の体積平均粒子径を有するトナー粒子(トナー母体粒子)を所得する。外添処理は、前記分級により得られたトナー粒子(トナー母体粒子)にシリカなどの外添剤を混合する処理である。これにはヘンシェルミキサ、スーパーミキサなどの公知のミキサが使用される。

【0114】また本発明のトナーは一成分現像用としても、二成分現像用としても好適に使用できる。

【0115】二成分用として使用する時、キャリアは導電性微粉末を含有した樹脂で磁性体を被覆したものが好ましい。使用される導電性微粉末としては金属粉末やカーボンブラック、更に酸化チタン、酸価亜鉛などの半導電性酸化物、酸化チタン、酸価亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム等の粉末表面を酸化スズやカーボンブラック、金属で被覆したもの等が挙げられ、その固有抵抗は10<sup>10</sup> $\Omega$ ・cm以下のものが好ましい。

【0116】キャリアの芯材としては平均粒径が20~100 $\mu$ m好ましくは30~80 $\mu$ mのコバルト、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、黄銅、ガラス等の非金属や、金属、金属合金等の従来使用されている材料が広く用いられる。

【0117】キャリアの芯材に被覆層を形成するには、公知の被覆方法、例えば、キャリア芯材である粉末を、被覆層形成用溶液に浸漬する浸漬法、被覆形成用溶液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニーダーコート中でキャリア芯材と被覆層形成用溶液を混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法等が挙げられる。

【0118】キャリアの被覆層として使用される樹脂としては、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂及びそのアルキッド変性、エポキシ変性、ウレタン変性等の変性品、フッ素樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエーテル系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられ、これらは単独あるいは組みあわせて使用することが出来る。また共重合体としても使用することが出来る。

【0119】シリコン樹脂は常温硬化型シリコン樹脂が好ましい。例えばKR271、KR255、KR152(信越化学社製)、SR2400、SR2406、

SH840(トーレシリコン社製)等が挙げられる。

【0120】本発明では、キャリアのコート膜の表面接触角が90~120度の範囲のものが好ましい。より好ましくは95~115度、更に好ましくは100~115度である。

【0121】接触角が90度以下になると、トナーの低融点成分が付着しやすく、キャリア劣化が著しくなる。接触角が120度以上になると、表面の均一性が上がりすぎ、帯電量が上がりにくくなり、帯電の立上り性が悪くなる。また表面の摩擦係数が低下し、トナーとの滑り性が良くなりすぎて逆に帯電の立上り性が悪化する傾向にある。特に廃トナーをリサイクルする構成では、現像機に戻って来る廃トナーは帯電性が低いものが多く含まれており、帯電立上りが特に悪化し、カブリの増大を招く。

【0122】好ましい樹脂コート膜材料の組成は、特に側鎖基がメチル基等の炭素数1~4のアルキル基のみのストレートシリコン樹脂と、側鎖基にフェニル基を含むストレートシリコン樹脂と、(メタ)アクリル樹脂、との混合系が好ましい。(メタ)アクリル樹脂は(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸2エチルヘキシルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル重合体樹脂が好ましく、さらに、炭素数14~26の長鎖アルキルを有する(メタ)アクリル酸アルキル重合体からなる樹脂を被覆層として有することにより、より特性が向上する。

【0123】また、本発明のトナーは、像担持体の表面に形成されたトナー画像を、前記像担持体の表面に無端状の中間転写体の表面を当接させて当該表面に前記トナー画像を転写させる一次転写プロセスが複数回繰り返して実行され、この後、この一次転写プロセスの複数回の繰り返しにより前記中間転写体の表面に形成された重複転写トナー画像を転写材に一括転写させる2次転写プロセスが実行されるよう構成された転写システムを具備する電子写真装置に好適に使用される。

【0124】これは、本発明のトナーが外添剤やその付着状態が適正状態に設定されているため、動摩擦係数、帯電量ともに適正状態を示し、転写効率の低下が抑制されるためである。また、トナーのトナー粒子同士間の相互の付着力が小さくなって、トナーの凝集が緩和されるため、トナーの凝集効果によって画像の一部が転写されずに穴となる”中抜け”現象を減少できるためである。

【0125】さらに外添剤により4色トナー間での動摩擦係数や帯電量の差を抑制しているため、色再現性が良好なカラー画像が安定して得られる。

【0126】また、本発明のトナーは、回転する感光体とそれぞれ色の異なるトナーを有する現像手段とを備え

前記感光体上にそれぞれ異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群から構成され、前記像形成ユニット群全体を回転移動させ、感光体上に形成した異なる色のトナー像を転写材上に位置を合わせて重ねて転写してカラー像を形成するカラー電子写真装置に好適に使用される。像形成ユニット全体が回転する構成のため、感光体上からクリーニングされ、感光体上から離れた廃トナーが再度感光体に一時的に繰返し付着する状況が必ず発生する。遊離した着色剤や外添剤は廃トナーに多く含有されるため、その廃トナーが感光体と再度繰返し接触することで像担持体へのフィルミングが著しく発生しや

すくなり、感光体の寿命低下の要因となる。

【0127】しかし、本発明のトナーを使用することで、4色のカラートナーの帯電性、動摩擦係数が安定しているため、良好な色再現性が長期にわたって維持される。

【0128】(実施例)次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。本発明はこれに限定されるものではない。

【0129】(実施例1)本実施例で使用する結着樹脂の熱特性を(表1)に示す。

【0130】

【表1】

結着樹脂	T <sub>g</sub> (°C)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>z</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	樹脂種
R1	60.7	3100	16000	62000	5.2	20	108	91	ポリエステル
R2	62.3	2700	31000	570000	11.6	210	114	93	ポリエステル
R3	56	2800	190000	1630000	68	582	131	105	ステレンアクリル

【0131】表1において、T<sub>g</sub>はガラス転移点、M<sub>n</sub>は数平均分子量、M<sub>w</sub>は重量平均分子量、M<sub>z</sub>はZ平均分子量、T<sub>m</sub>、T<sub>i</sub>はフローテスターでの軟化点、流出開始温度である。

【0132】本実施例で使用するワックスと、DSC法による融点T<sub>wt</sub>を(表2)に示す。

【0133】

【表2】

ワックス	T <sub>wt</sub> (°C)	酸価	材料	メーカー
W1	68	0.9	水添ホホバ	ミツバ貿易社
W2	128	1	ポリエチレン	三洋化成社 (LEL-400P)

【0134】本実施例で使用する外添剤の特性と表面処理材料を(表3)に示す。

【0135】

【表3】

外添剤	組成	BET比表面積(m <sup>2</sup> /g)	表面処理
G1	SiO <sub>2</sub>	200	ジクロロシラン
G2	↑	35	↑
G3	↑	110	アミノシラン
G4	↑	50	Sb-Snドーブ
G5	BaYfO <sub>3</sub>	30	
G6	TiO <sub>2</sub>	50	シリコーンオイル

【0136】実施例において使用するトナーの処方を(表4)に示す。

【0137】

【表4】

結着樹脂	R1,R2,R3	100重量部
顔料	ブラック	カーボンブラック#44(三菱化学社製)
	イエロー	ベンジン系顔料(C.I.=PY17)
	マゼンタ	アゾ顔料(C.I.=PR57:1)
	シアン	銅フタロシアニン顔料(C.I.=PB111)
電荷制御剤	サリチル酸系金属塩E-84(オリエント化学社製)	2重量部
ワックス	W1,W2	
外添剤	G1~G6	



【0138】実施例で使用したカラートナーサンプルの組成と外添工法を(表5)に示す。

【0139】  
【表5】

トナー	結着樹脂	ワックス	ワックス 添加量 (重量部)	外添剤	外添剤 添加量 (重量部)
Bk1	R1	—	—	G1	0.8
Y1	↑	—	—	↑	1.1
M1	↑	—	—	↑	1.3
C1	↑	—	—	↑	1.1
Bk2	R3	W2	4.0	G3/G4	1.0/0.2
Y2	R2	↑	1.0	↑	1.2/0.5
M2	↑	↑	1.0	↑	1.2/0.4
C2	↑	↑	1.0	↑	1.2/0.7
Bk3	R1	W1	2.0	G1/G2	1.2/0.5
Y3	↑	—	—	G1/G2/G5	1.0/0.5/0.3
M3	↑	—	—	↑	1.2/0.5/0.4
C3	↑	—	—	↑	1.0/0.5/0.3
Bk4	R1	—	—	G1	1.5
Y4	↑	—	—	↑	1.5
M4	↑	—	—	↑	1.5
C4	↑	—	—	↑	1.5

【0140】外添剤G1、G3のように比表面積の大きい材料の外添処理を行う時は、凝集性が強いいため、ある程度の回転の強度と時間をかける必要があるが、外添剤G2、G4、G5のように比表面積の小さい材料を使用する時は、前記と同じような条件で外添処理すると、動摩擦係数が低下する傾向にある。そのため処理を2段階で行うと効果的になる。外添剤G1、G3の処理条件はヘンシェルミキサ(三井三池工業社製)を使用し、羽根形状はZ0+S0を用い、回転数1800rpm、時間6min、トナー母体投入量1.5kg、槽内温度38℃で行う。G2、G4、G5の処理条件はG1、G3の混合後にヘンシェルミキサ(三井三池工業社製)に再度所定量を投入し、回転数1200rpmで時間1minで行う。つまり外添剤の種類、添加量と外添ミキサーの回転数、処理時間により、トナーの動摩擦係数、帯電量が適正值にあわせられる。

【0141】トナーBk1、Y1、M1、C1、Bk2、Y2、M2、C2、Bk3、Y3、M3、C3は上記外添工法にて作成した。

【0142】また、トナーBk4、Y4、M4、C4は、粉碎工程後に外添を羽根形状はZ0+S0を用い、回転数1800rpm、時間5min、トナー母体投入量1.5kg、槽内温度30℃で行った。外添工程後、分級処理を行うことによりトナー表面状態に影響を与える外添剤量と遊離した外添剤量を調整した。具体的には、Bk4トナーの分級条件を変更し微粉量を他のカラ

ートナーよりも多い粒度分布にすることにより、動摩擦係数を調整した。

【0143】トナーBk5、Y5、M5、C5は、トナーBk4、Y4、M4、C4と同一材料を用い、粉碎工程後、同一条件で分級工程、そして外添工程を行ったトナーである。

【0144】図3は本実施例で使用したフルカラー画像形成用の電子写真装置の構成を示す断面図である。図3において、1はカラー電子写真プリンタの外装筐で、図中の右端面側が前面である。1Aはプリンタ前面板であり、この前面板1Aはプリンタ外装筐1に対して下辺側のヒンジ軸1Bを中心に点線表示のように倒し開き操作、実線表示のように起こし閉じ操作自由である。プリンタ内に対する中間転写ベルトユニット2の着脱操作や紙詰まり時などのプリンタ内部点検保守等は前面板1Aを倒し開いてプリンタ内部を大きく解放することにより行われる。この中間転写ベルトユニット2の着脱動作は、感光体の回転軸母線方向に対し垂直方向になるように設計されている。

【0145】中間転写ベルトユニット2の構成を図4に示す。中間転写ベルトユニット2はユニットハウジング2aに、中間転写ベルト3、導電性弾性体よりなる第1転写ローラ4、アルミローラよりなる第2転写ローラ5、中間転写ベルト3の張力を調整するテンションローラ6、中間転写ベルト3上に残ったトナー像をクリーニングするベルトクリーナローラ7、クリーナローラ7上

に回収したトナーをかきおとすスクレーパ8、回収したトナーを溜めおく廃トナー溜め9aおよび9b、中間転写ベルト3の位置を検出する位置検出器10を内包している。この中間転写ベルトユニット2は、図3に示されているように、プリンタ前面板1Aを点線のように倒し開いてプリンタ外装筐1内の所定の収納部に対して着脱自在である。中間転写ベルト3は、絶縁性樹脂中に導電性のフィラーを混練して押出機にてフィルム化して用いる。本実施例では、絶縁性樹脂としてポリカーボネート樹脂（たとえば三菱ガス化学製、ユーピロンZ300）95重量部に、導電性カーボン（たとえばケッチェンブラック）5重量部を加えてフィルム化したものを用いた。また、表面に弗素樹脂をコートした。フィルムの厚みは約350 $\mu$ m、抵抗は約107~108 $\Omega \cdot \text{cm}$ である。ここで、中間転写ベルト3としてポリカーボネート樹脂に導電性フィラーを混練し、これをフィルム化したものを用いているのは、中間転写ベルト3の長期使用による弛みや、電荷の蓄積を有効に防止できるようにするためであり、また、表面を弗素樹脂でコートしているのは、長期使用による中間転写ベルト表面へのトナーフィリングを有効に防止できるようにするためである。

【0146】この中間転写ベルト3を、厚さ100 $\mu$ mのエンドレスベルト状の半導電性のウレタンを基材としたフィルムよりなり、周囲に107 $\Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗を有するように低抵抗処理をしたウレタンフォームを成形した第1転写ローラ4、第2転写ローラ5およびテンションローラ6に巻回し、矢印方向に移動可能に構成する。

【0147】ここで、中間転写ベルト3の周長は、最大用紙サイズであるA4用紙の長手方向の長さ（298mm）に、後述する感光体ドラム（直径30mm）の周長の半分より若干長い長さ（62mm）を足した360mmに設定している。

【0148】中間転写ベルトユニット2がプリンタ本体に装着されたときには、第1転写ローラ4は、中間転写ベルト3を介して感光体11（図4に図示）に約1.0kgの力で圧接され、また、第2転写ローラ5は、中間転写ベルト3を介して上記の第1転写ローラ4と同様の構成の第3転写ローラ12（図4に図示）に圧接される。この第3転写ローラ12は中間転写ベルト3に従動回転可能に構成している。クリーナローラ7は、中間転写ベルト3を清掃するベルトクリーナ部のローラである。これは、金属性のローラにトナーを静電的に吸引する交流電圧を印加する構成である。なお、このクリーナローラ7はゴムブレードや電圧を印加した導電性ファブラスシであってもよい。

【0149】図3において、プリンタ中央には黒、シアン、マゼンタ、イエロの各色用の4組の扇型をした像形成ユニット17Bk、17Y、17M、17Cが像形成ユニット群18を構成し、図のように円環状に配置されている。各像形成ユニット17Bk、17Y、17M、

17Cは、プリンタ上面板1Cをヒンジ軸1Dを中心に開いて像形成ユニット群18の所定の位置に着脱自在である。像形成ユニット17Bk、17Y、17M、17Cはプリンタ内に正規に装着されることにより、像形成ユニット側とプリンタ側の両者側の機械的駆動系統・電気回路系統が相互カップリング部材（不図示）を介して結合して機械的・電氣的に一体化する。

【0150】円環状に配置されている像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Yは支持体（図示せず）に支持されており、全体として移動手段である移動モータ19に駆動され、固定されて回転しない円筒状の軸20の周りに回転移動可能に構成されている。各像形成ユニットは、回転移動によって順次前述の中間転写ベルト3を支持する第2転写ローラ4に対向した像形成位置21に位置することができる。像形成位置21は信号光22による露光位置でもある。

【0151】各像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Yは、中に入れた現像剤を除きそれぞれ同じ構成部材よりなるので、説明を簡略化するため黒用の像形成ユニット17Bkについて説明し、他色用のユニットの説明については省略する。35はプリンタ外装筐1内の下側に配設したレーザビームスキャナ部であり、図示しない半導体レーザ、スキャナモータ35a、ポリゴンミラー35b、レンズ系35cなどから構成されている。このレーザビームスキャナ部35からの画像情報の時系列電気画素信号に対応した画素レーザ信号光22は、像形成ユニット17Bkと17Yの間に形成された光路窓口36を通して、軸20の一部に開けられた窓37を通して軸20内の固定されたミラー38に入射し、反射されて像形成位置21にある像形成ユニット17Bkの露光窓25から像形成ユニット17Bk内にほぼ水平に進入し、像形成ユニット内に上下に配設されている現像剤溜め26とクリーナ34との間の通路を通して感光体11の左側面の露光部に入射し母線方向に走査露光される。

【0152】ここで光路窓口36からミラー38までの光路は両隣の像形成ユニット17Bkと17Yとのユニット間の隙間を利用しているため、像形成ユニット群18には無駄になる空間がほとんど無い。また、ミラー38は像形成ユニット群18の中央部に設けられているため、固定された単一のミラーで構成することができ、シンプルでかつ位置合わせなどが容易な構成である。

【0153】12はプリンタ前面板1Aの内側で紙給送ローラ39の上方に配設した第3転写ローラであり、中間転写ベルト3と第3転写ローラ12との圧接されたニップ部には、プリンタ前面板1Aの下部に設けた紙給送ローラ39により用紙が送られてくるように用紙搬送路が形成されている。

【0154】40はプリンタ前面板1Aの下辺側に外方に突出させて設けた給紙カセットであり、複数の紙Sを

同時にセットできる。41aと41bとは紙搬送タイミングローラ、42a・42bはプリンタの内側上部に設けた定着ローラ対、43は第3転写ローラ12と定着ローラ対42a・42b間に設けた紙ガイド板、44a・44bは定着ローラ対42a・42bの紙出口側に配設した紙排出ローラ対、45は定着ローラ42aに供給するシリコンオイル46を溜める定着オイル溜め、47はシリコンオイル46を定着ローラ42aに塗布するオイル供給ローラである。

【0155】各像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Y、中間転写ベルトユニット2には、廃トナー溜めを設けている。

【0156】以下、動作について説明する。

【0157】最初、像形成ユニット群18は、図3に示すように、黒の像形成ユニット17Bkが像形成位置21にある。このとき感光体11は中間転写ベルト3を介して第1転写ローラ4に対向接触している。

【0158】像形成工程により、レーザビームスキャナ部35により黒の信号光が像形成ユニット17Bkに入力され、黒トナーによる像形成が行われる。このとき像形成ユニット17Bkの像形成の速度(感光体の周速に等しい60mm/s)と中間転写ベルト3の移動速度は同一になるように設定されており、像形成と同時に第1転写ローラ4の作用で、黒トナー像が中間転写ベルト3に転写される。このとき第1転写ローラには+1kVの直流電圧を印加した。黒のトナー像がすべて転写し終わった直後に、像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Yは像形成ユニット群18として全体が移動モータ19に駆動されて図中の矢印方向に回転移動し、ちょうど90度回転して像形成ユニット17Cが像形成位置21に達した位置で止まる。この間、像形成ユニットの感光体以外のトナーホップ26やクリーナ34の部分は感光体11先端の回転円弧より内側に位置しているので、中間転写ベルト3が像形成ユニットに接触することはない。

【0159】像形成ユニット17Cが像形成位置21に到着後、前と同様に今度はシアンでレーザビーム

スキャナ部35が像形成ユニット17Cに信号光22を入力しシアンのトナー像の形成と転写が行われる。このときまでに中間転写ベルト3は一回転し、前に転写された黒のトナー像に次のシアンのトナー像が位置的に合致するように、シアンの信号光の書き込みタイミングが制御される。この間、第3転写ローラ12とクリーナローラ7とは中間転写ベルト3から少し離れており、転写ベルト上のトナー像を乱さないように構成されている。

【0160】以上と同様の動作を、マゼンタ、イエロについても行い、中間転写ベルト3上には4色のトナー像が位置的に合致して重ね合わされカラー像が形成された。最後のイエロトナー像の転写後、4色のトナー像はタイミングを合わせて給紙カセット40から送られる用紙に、第3転写ローラ12の作用で一括転写される。このとき第2転写ローラ5は接地し、第3転写ローラ12には+1.5kVの直流電圧を印加した。用紙に転写されたトナー像は定着ローラ対42a・42bにより定着された。用紙はその後排出ローラ対44a・44bを経て装置外に排出された。中間転写ベルト3上に残った転写残りのトナーは、クリーナローラ7の作用で清掃され次の像形成に備えた。

【0161】次に単色モード時の動作を説明する。単色モード時は、まず所定の色の像形成ユニットが像形成位置21に移動する。次に前と同様に所定の色の像形成と中間転写ベルト3への転写を行い、今度は転写後そのまま続けて、次の第3転写ローラ12により給紙カセット40から送られてくる用紙に転写をし、そのまま定着した。

【0162】なお、本装置では、像形成ユニットの構造としては実施例1に記載の現像方法を用いたが、他にコンベンショナルな現像法を用いた構造の像形成ユニットを用いることもできる。

【0163】(表6)に各カラートナーの動摩擦係数、帯電量特性を示す。

【0164】

【表6】

トナー	動摩擦係数	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	Max(YF,MF,CF,KF)- Min(YF,MF,CF,KF)	Max(YQ,MQ,CQ,KQ)- Min(YQ,MQ,CQ,KQ)
Bk1	0.21	-34	0.12	6
Y1	0.33	-31		
M1	0.31	-25		
C1	0.3	-32		
Bk2	0.33	-28	0.05	6
Y2	0.3	-30		
M2	0.35	-25		
C2	0.31	-31		
Bk3	0.38	-33	0.11	11
Y3	0.27	-25		
M3	0.28	-22		
C3	0.27	-26		
Bk4	0.24	-36	0.06	18
Y4	0.22	-22		
M4	0.2	-18		
C4	0.18	-24		
Bk5	0.17	-28	0.21	23
Y5	0.35	-43		
M5	0.38	-49		
C5	0.38	-51		

【0165】かかる電子写真装置により、前記のように製造したトナーサンプルBk1、Y1、M1、C1を用いて画像出しを行ったところ、横線の乱れやトナーの飛び散り、文字の中抜けなどがなくベタ黒画像が均一で濃度が1.4の16本/mmの画線をも再現した極めて高解像度高画質の画像が得られ、画像濃度1.4以上の高濃度の画像が得られた。また、非画像部の地かぶりも発生していなかった。更に、5千枚の長期耐久テストにおいても、流動性、画像濃度とも変化が少なく安定した特性を示した。また転写においても中抜けは実用上問題ないレベルであり、転写効率は90%以上得られ、色再現性の良好なカラー画像が得られた。同様にBk2、Y2、M2、C2の組み合わせ、Bk3、Y3、M3、C3の組み合わせ、Bk4、Y4、M4、C4の組み合わせにおいても同様に良好な画像が得られた。Bk3トナーにおいては、現像プロセス速度を50～250mm/secに変化させた場合でも、現像性、定着性、耐ホットオフセット性に大きな変化は見られず、実用上満足できる結果が得られた。

【0166】しかし、Bk5、Y5、M5、C5の組み合わせでは、転写効率が色毎に異なるため色再現性が悪く劣悪な画像となった。

【0167】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、トナー

に添加する外添剤を特定し、各カラートナーの帯電量と動摩擦係数が特定の関係を満たすように材料と工法を設定することで、カラートナーの各色間の現像性、転写性の特性差を抑制できた。さらに、転写時の中抜けや、定着性、耐オフセット性を満足しながら、ブレードによるクリーニング性を良好なものとし、また、感光体上の低抵抗物質の異物除去も効果的に行える。さらにキャリアのコート膜の摩擦係数、接触角を規定することにより、二成分現像において、トナーとの混合性を均一なものとして帯電性を向上させ、特にトナーが急速に補給された時の帯電追随性が遅れることによる地カブリの発生を防止できる。さらに転写ローラ、中間転写における転写性の優れたトナーを得ることができる。

【0168】また、異なるプロセス速度に対応できる優れたトナーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で使用したカラー電子写真装置の概略構成を示す断面図

【図2】図1に示した中間転写ベルトユニットの構成を示す断面図

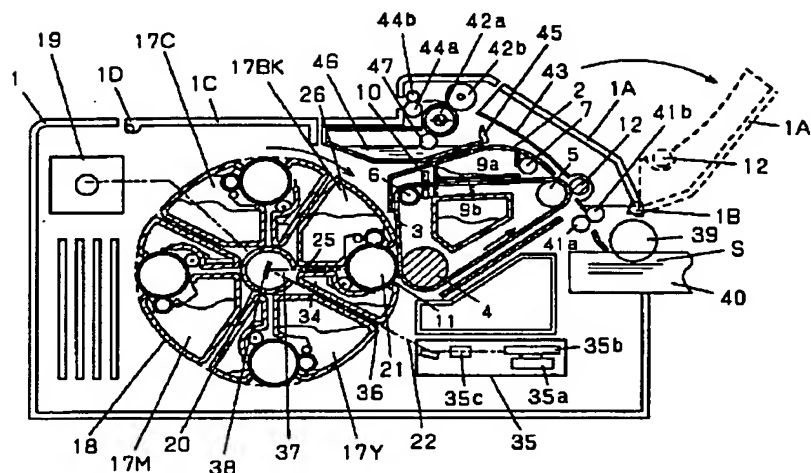
【図3】カラー電子写真装置の概略構成を示す断面図

【符号の説明】

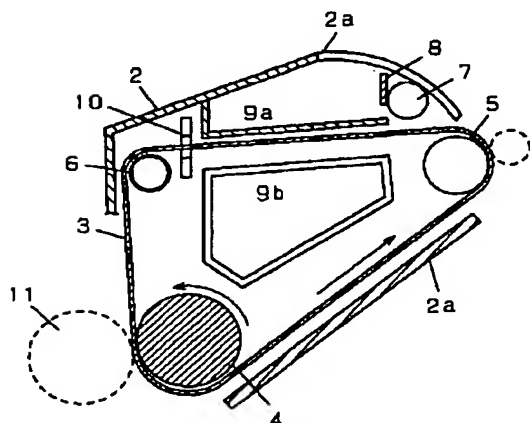
- 2 中間転写ベルトユニット
- 3 中間転写ベルト

- |                             |                |
|-----------------------------|----------------|
| 4 第1転写ローラ                   | 18 像形成ユニット群    |
| 5 第2転写ローラ                   | 21 像形成位置       |
| 6 テンションローラ                  | 22 レーザ信号光      |
| 11 感光体                      | 35 レーザビームスキャナ部 |
| 12 第3転写ローラ                  | 38 ミラー         |
| 17Bk, 17C, 17M, 17Y 像形成ユニット |                |

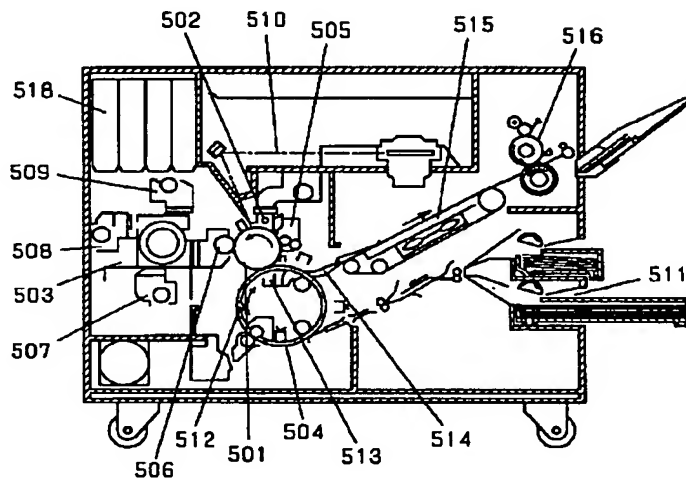
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

F I  
G 0 3 G 9/08

キーワード(参考)

374  
375

(19) 特開2001-5220(P2001-5220(JL

(72)発明者 前田 正寿  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 福本 浩一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA08 AA21 CA04 CA08  
CA21 CB07 CB08 CB13 CB18  
DA04 EA01 EA03 EA06 EA10  
2H030 AA06 AA07 AB02 AD01 BB02  
BB24 BB42  
2H076 AB05 AB12 AB18 AB60 AB61

